Docket No.: 60188-565 **PATENT**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :

Hiroshi YUASA, et al.

.

Serial No.: : Group Art Unit:

Group Art Offic

Filed: July 18, 2003 : Examiner:

For: ELECTRONIC DEVICE AND METHOD FOR FABRICATING THE SAME

CLAIM OF PRIORITY AND TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop Patent Application Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicant hereby claims the priority of:

Japanese Patent Application No. 2002-311397, filed October 25, 2002,

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTAL, WILL & EMERY

Michael E. Fogarty Registration No. 36,139

600 13th Street, N.W. Washington, DC 20005-3096 (202) 756-8000 MEF:km Facsimile: (202) 756-8087

Date: July 18, 2003

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

60188-565 Hiroshi Yuasa, etal July 18, 2003

MaDermott, Will & Emer

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年10月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-311397

[ST.10/C]:

[JP2002-311397]

出 願 人
Applicant(s):

松下電器産業株式会社 三菱電機株式会社

2003年 1月17日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Japan Patent Office



【書類名】 特許願

【整理番号】 2926440058

【提出日】 平成14年10月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/768

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株

式会社内

【氏名】 湯淺 寛

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株

式会社内

【氏名】 佐竹 哲郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会

社内

【氏名】 松浦 正純

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会

社内

【氏名】 後藤 欣哉

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000006013

【氏名又は名称】 三菱電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077931

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 弘

【選任した代理人】

【識別番号】 100094134

【弁理士】

【氏名又は名称】 小山 廣毅

【選任した代理人】

【識別番号】 100110939

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100110940

【弁理士】

【氏名又は名称】 嶋田 高久

【選任した代理人】

【識別番号】 . 100113262

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 祐二

【選任した代理人】

【識別番号】 100115059

【弁理士】

【氏名又は名称】 今江 克実

【選任した代理人】

【識別番号】 100115510

【弁理士】

【氏名又は名称】 手島 勝

【選任した代理人】

【識別番号】 100115691

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤田 篤史

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014409

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 0006010

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板の上に形成された下層配線と、

前記下層配線の上に形成され、シリコン及び炭素を含む第1の絶縁膜と、

前記第1の絶縁膜の上に形成された第2の絶縁膜と、

前記第2の絶縁膜及び第1の絶縁膜に埋め込まれた上層配線と、

前記第1の絶縁膜における前記上層配線の下側部分に埋め込まれ、且つ前記下 層配線と前記上層配線とを接続するプラグとを備え、

前記第1の絶縁膜の密度が厚さ方向に連続的に変化していることを特徴とする 半導体装置。

【請求項2】 前記第1の絶縁膜の最上部の密度が前記第1の絶縁膜全体の平均密度よりも高いことを特徴とする請求項1に記載の半導体装置。

【請求項3】 前記第1の絶縁膜の最上部の密度は1.8g/cm³以上であり、

前記第1の絶縁膜全体の平均密度は1.4g/cm³以下であることを特徴とする請求項2に記載の半導体装置。

【請求項4】 前記第1の絶縁膜の最下部の密度が前記第1の絶縁膜全体の平均密度よりも高いことを特徴とする請求項1に記載の半導体装置。

【請求項5】 前記第1の絶縁膜の最下部の密度は1.8g/cm³以上であり、

前記第1の絶縁膜全体の平均密度は1.4g/cm³以下であることを特徴とする請求項4に記載の半導体装置。

【請求項6】 基板の上に形成された下層配線と、

前記下層配線の上に形成され、シリコン及び炭素を含む第1の絶縁膜と、

前記第1の絶縁膜の上に形成された第2の絶縁膜と、

前記第2の絶縁膜及び第1の絶縁膜に埋め込まれた上層配線と、

前記第1の絶縁膜における前記上層配線の下側部分に埋め込まれ、且つ前記下 層配線と前記上層配線とを接続するプラグとを備え、 前記第1の絶縁膜の炭素濃度が厚さ方向に連続的に変化していることを特徴と する半導体装置。

【請求項7】 前記第1の絶縁膜の最上部の炭素濃度が前記第1の絶縁膜全体の平均炭素濃度よりも高いことを特徴とする請求項6に記載の半導体装置。

【請求項8】 前記第1の絶縁膜の最上部の炭素濃度は30at%以上であり

前記第1の絶縁膜全体の平均炭素濃度は20 a t %以下であることを特徴とする請求項7に記載の半導体装置。

【請求項9】 前記第1の絶縁膜の最下部の炭素濃度が前記第1の絶縁膜全体の平均炭素濃度よりも高いことを特徴とする請求項6に記載の半導体装置。

【請求項10】 前記第1の絶縁膜の最下部の炭素濃度は30 a t %以上であり、

前記第1の絶縁膜全体の平均炭素濃度は20 a t %以下であることを特徴とする請求項9に記載の半導体装置。

【請求項11】 前記第2の絶縁膜全体の平均密度は1.5g/cm³以上で且つ1.7g/cm³以下であることを特徴とする請求項1又は6に記載の半導体装置。

【請求項12】 前記第2の絶縁膜における前記第1の絶縁膜と接する部分は、シリコンに対する酸素の存在比が2よりも小さい組成を持つことを特徴とする 請求項1又は6に記載の半導体装置。

【請求項13】 基板の上に下層配線を形成する工程と、

前記下層配線の上に、シリコン及び炭素を含む第1の絶縁膜を形成する工程と

前記第1の絶縁膜の上に第2の絶縁膜を形成する工程と、

前記第2の絶縁膜及び第1の絶縁膜に、前記下層配線が露出するようにビアホールを形成する工程と、

前記ビアホールが形成された前記第2の絶縁膜の上に、前記ビアホールの形成 領域を含む配線溝形成領域に開口部を持つレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜をマスクとして前記第2の絶縁膜及び前記第1の絶縁膜に対し

てエッチングを行なって、前記ビアホールと接続する配線溝を形成する工程と、

前記ビアホール及び配線溝に導電膜を埋め込むことにより、前記下層配線と接続するプラグ、及び前記プラグを介して前記下層配線と接続する上層配線を形成する工程とを備え、

前記第1の絶縁膜を形成する工程は、前記第1の絶縁膜の密度を厚さ方向に連続的に変化させる工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項14】 基板の上に下層配線を形成する工程と、

前記下層配線の上に、シリコン及び炭素を含む第1の絶縁膜を形成する工程と

前記第1の絶縁膜の上に第2の絶縁膜を形成する工程と、

前記第2の絶縁膜及び第1の絶縁膜に、前記下層配線が露出するようにビアホールを形成する工程と、

前記ビアホールが形成された前記第2の絶縁膜の上に、前記ビアホールの形成 領域を含む配線溝形成領域に開口部を持つレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜をマスクとして前記第2の絶縁膜及び前記第1の絶縁膜に対してエッチングを行なって、前記ビアホールと接続する配線溝を形成する工程と、

前記ビアホール及び配線溝に導電膜を埋め込むことにより、前記下層配線と接続するプラグ、及び前記プラグを介して前記下層配線と接続する上層配線を形成する工程とを備え、

前記第1の絶縁膜を形成する工程は、前記第1の絶縁膜の炭素濃度を厚さ方向 に連続的に変化させる工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項15】 前記第2の絶縁膜を形成する工程は、少なくともシリコン供給ガス及び酸素供給ガスを用いてプラズマCVD法により前記第2の絶縁膜を堆積すると共に、前記第2の絶縁膜における前記第1の絶縁膜と接する部分が、シリコンに対する酸素の存在比が2よりも小さい組成を持つように、前記第2の絶縁膜の堆積初期における前記酸素供給ガスの流量を少なくする工程を含むことを特徴とする請求項13又は14に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項16】 前記第1の絶縁膜を形成する工程と前記第2の絶縁膜を形成 する工程との間において、前記基板が窒素を含む雰囲気にさらされることを防止 することを特徴とする請求項13又は14に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項17】 前記第2の絶縁膜を形成する工程は、スピンコート法又は熱 CVD法を用いて行なわれることを特徴とする請求項13又は14に記載の半導 体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置及びその製造方法、特に配線形成技術に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

近年、半導体集積回路の高集積化に伴い、配線間隔が狭小化し、その結果、配線間に生じる電気寄生容量が増大してきている。それに対して、高速動作が必要な半導体集積回路においては配線間の電気寄生容量を小さくすることが必要とされている。

[0003]

現在、配線間の電気寄生容量を低減させるために、配線間に形成される絶縁膜の比誘電率を低減させる方法が実現されている。従来、配線間の絶縁膜としてはシリコン酸化膜(比誘電率3.9~4.2)が多用されている。また、一部の半導体集積回路においては、従来のシリコン酸化膜と比べて比誘電率が低減された配線間の絶縁膜として、フッ素含有シリコン酸化膜(比誘電率3.5~3.8)が実現されている。さらに、現在、配線間の電気寄生容量を最も低減できる方法として、配線間の絶縁膜として炭素含有シリコン酸化膜を用いた半導体装置が提案されている。

[0004]

炭素含有シリコン酸化膜においては、体積が大きなアルキル基又はフェニル基の形で炭素が膜中に存在している。これにより、炭素含有シリコン酸化膜の密度 $(1.0\sim1.3\,\mathrm{g/c\,m^3})$ がシリコン酸化膜の密度 $(2.3\,\mathrm{g/c\,m^3})$ よりも小さくなる結果、炭素含有シリコン酸化膜による比誘電率の低減を実現する

ことができる。例えば、膜密度が 1.3 g / c m^3 程度で且つ膜中炭素濃度が 2 0 a t %程度の炭素含有シリコン酸化膜によって、 2.8 程度の比誘電率を実現することができる。

[0005]

図7は、配線間の絶縁膜として従来の炭素含有シリコン酸化膜を用いた半導体 装置の配線構造を示す図である(特許文献1参照)。

[0006]

図7に示すように、シリコン基板(図示省略)上に形成されたシリコン酸化膜からなる第1の絶縁膜1中に、第1のタンタルナイトライド膜2及び第1の銅膜3からなる下層金属配線4が形成されている。下層金属配線4の上及び第1の絶縁膜1の上には、シリコン炭化膜からなる第2の絶縁膜5が形成されている。第2の絶縁膜5の上には炭素含有シリコン酸化膜からなる第3の絶縁膜6が形成されている。第3の絶縁膜6は、その表面部が改質されてなるダメージ層6aを有する。第3の絶縁膜6の上には第4の絶縁膜7が形成されている。第3の絶縁膜6及び第4の絶縁膜7には、下層金属配線4に達するスルーホール8、及び上層配線用の配線溝9が形成されている。スルーホール8には、第2のタンタルナイトライド膜10及び第2の銅膜11からなるプラグ12が形成されている。配線溝9には、第2のタンタルナイトライド膜10及び第2の銅膜11からなり且つプラグ12を介して下層金属配線4と接続する上層金属配線13が形成されている。

[0007]

【特許文献1】

特開平11-87503号公報(段落番号0015~0034)

[0008]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前述の従来の半導体装置においては、配線構造が不良になるという問題、具体的には、上層金属配線13がプラグ12と接続するように形成されていないという問題、言い換えると、配線溝9がスルーホール8と接続するように形成されていないという問題がある。

[0009]

前記に鑑み、本発明は、配線間の絶縁膜として炭素含有シリコン酸化膜を用いた半導体装置において配線構造の不良を防止することを目的とする。

[0010]

【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するために、本願発明者らは、配線間の絶縁膜として従来の 炭素含有シリコン酸化膜を用いた半導体装置において、前述の配線構造の不良が 生じる原因を検討してみた。以下、その検討結果について説明する。

[0011]

図8(a)~(d)及び図9(a)~(c)は、配線間の絶縁膜として従来の 炭素含有シリコン酸化膜を用いた半導体装置の製造方法の各工程を示す断面図で ある。尚、図8(a)~(d)及び図9(a)~(c)において、図7に示す従 来の半導体装置と同一の部材には同一の符号を付す。

[0012]

まず、図8(a)に示すように、シリコン基板(図示省略)上に形成されたシリコン酸化膜からなる第1の絶縁膜1の上に、下層配線形成領域に開口部を持つレジスト膜(図示省略)をフォトリソグラフィ法により形成する。その後、該レジスト膜をマスクとして第1の絶縁膜1に対してドライエッチングを行なって下層配線用の配線溝を形成する。その後、該配線溝が完全に埋まるように、第1のタンタルナイトライド膜2及び第1の銅膜3を順次堆積した後、第1のタンタルナイトライド膜2及び第1の銅膜3のそれぞれにおける配線溝の外側部分をCMP法により除去して下層金属配線4を形成する。

[0013]

次に、図8(b)に示すように、第1の絶縁膜1の上及び下層金属配線4の上に、シリコン炭化膜からなる厚さ50nmの第2の絶縁膜5を堆積する。続いて、第2の絶縁膜5の上に、炭素含有シリコン酸化膜からなる厚さ500nmの第3の絶縁膜6を堆積する。ここで、一般的に、炭素含有シリコン酸化膜を形成する方法においては、窒素を含まない原材料が用いられる。具体的には、アルキルシランとO2又はCO2等の酸化剤との存在下でのプラズマCVD法による成膜

方法、又はアルキルシロキサンとHe等との存在下でのプラズマCVD法による 成膜方法が代表的な炭素含有シリコン酸化膜の形成方法である。

[0014]

しかしながら、前述したように、炭素含有シリコン酸化膜は、配線間に用いられる従来の絶縁膜、例えばシリコン酸化膜等と比べて膜密度が低い。そのため、 炭素含有シリコン酸化膜が大気に暴露された際に、大気中に存在する窒素等が膜 中に吸収されるという問題点がある。

[0015]

次に、図8(c)に示すように、第3の絶縁膜6の上に、シリコン酸化膜からなる厚さ50nmの第4の絶縁膜7をプラズマCVD法により堆積する。第4の絶縁膜7を形成する理由は次の通りである。すなわち、炭素含有シリコン酸化膜よりなる第3の絶縁膜6はその機械的強度が弱いので、物理的ダメージを及ぼすCMP工程を実施する際(図9(c)参照)に第3の絶縁膜6が破壊されることを防ぐために、機械的強度を持つ膜によって第3の絶縁膜6をキャップする必要があるからである。また、配線形成後の各工程においては、処理温度を低くすると共に熱負荷を小さくする必要があるため、第4の絶縁膜7の成膜方法としては一般的にプラズマCVD法が用いられる。

[0016]

ところが、プラズマCVD法により第4の絶縁膜7を堆積する際に、炭素含有シリコン酸化膜よりなる第3の絶縁膜6の表面がプラズマによる損傷を受ける結果、第3の絶縁膜6の表面部にダメージ層6aが形成される。ここで、第3の絶縁膜6つまり炭素含有シリコン酸化膜は、その膜密度が低いためにプラズマダメージを受けやすい。炭素含有シリコン酸化膜がプラズマによる損傷を受けると、膜中のSi-O-CH3結合又はSi-CH3結合が破壊され、その結果、OH-又はCH3等の塩基性物質が形成される、また、炭素含有シリコン酸化膜がプラズマダメージを受ける際に該膜中又はプラズマ雰囲気中に窒素が含まれている場合には、塩基であるメチルアミン(モノメチルアミン:NH2CH3、ジメチルアミン:NH(CH3)2、トリメチルアミン:N(CH3)3)が形成される。また、炭素含有シリコン酸化膜がプラズマによる損傷を受けて形成されたダメー

ジ層 6 a は、親水性の膜であって、炭素含有シリコン酸化膜(第3の絶縁膜6) 中に存在する窒素に起因して生じたアミンの拡散を促進させる層として機能する

[0017]

次に、第4の絶縁膜7の上に、スルーホール形成領域に開口部を持つレジスト膜(図示省略)をフォトリソグラフィ法により形成する。その後、該レジスト膜をマスクとしてし、第4の絶縁膜7、第3の絶縁膜6及び第2の絶縁膜5に対してドライエッチングを行なって、図8(d)に示すように、スルーホール8を下層金属配線4の表面が露出するように形成する。スルーホール8は、下層金属配線4とその上層配線となる金属配線とを電気的に接続させるために設けられる。

[0018]

次に、上層配線用の配線溝を形成するために、スルーホール8が形成された第4の絶縁膜7の上に、アクリル系化学増幅型フォトレジストを塗布した後、塗布されたフォトレジストに対して、所望の配線溝パターン(開口パターン)が形成されるように波長193nmの光を用いて露光を行なう。このとき、化学増幅型レジスト中に含まれる酸発生剤が光の照射により酸を発生し、該発生した酸が、レジストの主原料であるアクリル系樹脂と反応する結果、アクリル系樹脂の構造が現像液に可溶な構造に変化する。また、アクリル系樹脂と酸との反応時には、反応生成物としての酸が副次的に発生するため、フォトレジストにおける露光された部分では、アクリル系樹脂の構造を現像液に可溶な構造に変化させる反応が連続的に進む。従って、露光後のフォトレジストに対して現像を行なうことによって、図9(a)に示すように、第4の絶縁膜7の上に、配線溝形成領域に開口部14aを持つレジスト膜14が形成される。

[0019]

しかしながら、このとき、レジスト膜14におけるスルーホール8の上側部分には、開口が不完全な半開口部14bが形成されてしまう。言い換えると、スルーホール8の近傍に形成されたフォトレジストに対しては現像を十分に行なうことができず、その結果、スルーホール8の近傍は配線溝形成領域であるにも関わらず、スルーホール8の内部及び上側にレジストが残留するので、所望の配線溝

パターンを形成することができない。この理由は次のように考えられる。すなわち、第4の絶縁膜7の下側に形成されている第3の絶縁膜6つまり炭素含有シリコン酸化膜に含まれるアミンがスルーホール8を通ってフォトレジスト中に拡散する。また、炭素含有シリコン酸化膜がプラズマにより損傷を受けてなるダメージ層6aに含まれる塩基性物質等がスルーホール8を通ってフォトレジスト中に拡散する。その結果、レジスト中の塩基の濃度が上昇するレジストポイズニング現象が生じる。スルーホール8を通ってフォトレジスト中に拡散した塩基性物質等は、配線溝パターンを形成するための露光時にレジスト中の酸発生材から生じる酸を中和してしまう。これによって、アクリル系化学増幅型レジストにおける連続的な酸発生反応が進行しなくなるので、前述のような現像不良が起こる。この現像不良はスルーホール8の近傍で顕著に起こる。その理由は次の通りである。すなわち、第4の絶縁膜7を構成するシリコン酸化膜の膜密度が2.3g/cm³と高いため、アミンや塩基性物質が第4の絶縁膜7中を拡散することは困難であるので、第4の絶縁膜7に形成された開口部であるスルーホール8からアミンや塩基性物質が集中的に出てくる。

[0020]

次に、レジスト膜14をマスクとして第4の絶縁膜7及び第3の絶縁膜6に対してドライエッチングを行なうことにより、図9(b)に示すように、配線溝9を形成する。しかしながら、このとき、レジスト膜14におけるスルーホール8の上側部分には、現像不良に起因して半開口部14bしか形成されていないため(図9(a)参照)、言い換えると、スルーホール8の内部及びその上側にレジストが残っているため、配線溝9をスルーホール8と接続するように形成することはできない。

[0021]

次に、レジスト膜14を除去して基板洗浄を行なった後、スルーホール8及び配線溝9のそれぞれが完全に埋まるように、第2のタンタルナイトライド膜10及び第2の銅膜11を順次堆積する。その後、第2のタンタルナイトライド膜10及び第2の銅膜11のそれぞれにおけるスルーホール8又は配線溝9の外側部分をCMP法により除去する。これにより、スルーホール8に、第2のタンタル

ナイトライド膜10及び第2の銅膜11からなり且つ下層金属配線4と接続するプラグ12が形成される。また、配線溝9に、第2のタンタルナイトライド膜10及び第2の銅膜11からなる上層金属配線13が形成される。しかしながら、上層金属配線13がプラグ12と接続するように形成されていないため、金属配線構造が不良な半導体装置が形成されてしまう。

[0022]

本願発明者らは、以上の検討結果、具体的には、炭素含有シリコン酸化膜に形成されたスルーホールを通ってレジスト中に拡散する塩基性物質等によって現像不良(つまりパターニング不良)が生じ、それにより配線構造に不良が生じるという検討結果をふまえて、本発明の基礎となるアイデアを着想するに至った。

[0023]

本願発明者らによるアイデアの一つは、炭素含有シリコン酸化膜の最上部の密 度を膜全体の平均密度よりも高くするということである。すなわち、炭素含有シ リコン酸化膜の最上部の密度を増加させることにより、炭素含有シリコン酸化膜 の上に異なる種類の膜を形成する際における、炭素含有シリコン酸化膜の損傷又 は破壊の程度を低減でき、それによって塩基性物質の発生を抑制することができ る。また、炭素含有シリコン酸化膜の最上部の密度を増加させることにより、大 気中の窒素が炭素含有シリコン酸化膜中に吸収されることも抑制できる。このた め、炭素含有シリコン酸化膜から窒素や塩基性物質がスルーホールを通ってレジ スト中に拡散することを抑制できるので、露光時にレジスト中の酸発生材から生 じる酸が塩基性物質等によって中和されることを防止できる。従って、化学増幅 型レジストにおける連続的な酸発生反応が停止することがないため、現像不良に よってスルーホールの内部及びその上側にレジストが残ってしまうこと、つまり 、スルーホールの近傍におけるレジストのパターニング不良を防止できる。言い 換えると、スルーホールの近傍においても所望の配線溝パターンを形成できるの で、下層配線と上層配線とを確実に接続できる結果、配線間の絶縁膜として炭素 含有シリコン酸化膜を用いた場合にも配線構造に不良が生じることを防止できる 。具体的には、数百 n mの厚さと1.3 g/c m3 の平均膜密度とを有する炭素 含有シリコン酸化膜において、厚さ10nm程度の最上部の密度を1.8g/c

m³ にすることによって、前述の効果が得られた。

[0024]

また、本願発明者らは、炭素含有シリコン酸化膜の最上部の炭素濃度を膜全体の平均炭素濃度よりも高くすることによって、前述の「炭素含有シリコン酸化膜の最上部の密度を膜全体の平均密度よりも高くする」ことによる効果と同様の効果が得られることを見出した。具体的には、数百nmの厚さと20at%の平均炭素濃度とを有する炭素含有シリコン酸化膜において、厚さ10nm程度の最上部の炭素濃度を30at%にすることによって、前述の効果が得られた。尚、この場合、炭素含有シリコン酸化膜の最上部が、実質的に酸素を含まないシリコン炭化膜であってもよい。

[0025]

また、本願発明者らは、炭素含有シリコン酸化膜の最下部の密度又は炭素濃度 を膜全体の平均密度又は平均炭素濃度よりも高くすることにより、炭素含有シリ コン酸化膜よりも下側に形成された絶縁膜等から窒素又は塩基性物質が炭素含有 シリコン酸化膜中に拡散してくることを抑制できることを見出した。これにより 、炭素含有シリコン酸化膜に形成されたスルーホールの近傍における化学増幅型 レジストのパターニング不良を防止できるので、配線構造の不良を防止できる。 これは、炭素含有シリコン酸化膜とその下側に形成される下層配線との間に、窒 素を含む絶縁膜を形成する場合に特に有効である。具体的には、数百nmの厚さ と 1. $3 \text{ g} / \text{ cm}^3$ の平均膜密度とを有する炭素含有シリコン酸化膜において、 厚さ10nm程度の最下部の密度を $1.8g/cm^3$ にすることによって、前述 の効果が得られた。また、数百nmの厚さと20at%の平均炭素濃度とを有す る炭素含有シリコン酸化膜において、厚さ10nm程度の最下部の炭素濃度を3 Oat%にすることによって、前述の効果が得られた。尚、炭素含有シリコン酸 化膜の最下部の炭素濃度を膜全体の平均炭素濃度よりも高くする場合、炭素含有 シリコン酸化膜の最下部が、実質的に酸素を含まないシリコン炭化膜であっても よい。

[0026]

ところで、本願発明者らは、最上部の密度が膜全体の平均密度よりも高い炭素

含有シリコン酸化膜を形成するための方法として、以下に述べるような幾つかの 方法を検討してみた。

[0027]

まず、本願発明者らは、第1の方法として、一の炭素含有シリコン酸化膜をプラズマCVD法により形成した後、不連続的に、言い換えると、プラズマ放電を継続することなく、一の炭素含有シリコン酸化膜よりも膜密度の高い他の炭素含有シリコン酸化膜をプラズマCVD法により形成してみた。ところが、この方法では、他の炭素含有シリコン酸化膜(上層)を形成する際の初期放電によって、一の炭素含有シリコン酸化膜(下層)が損傷を受ける結果、パターニング不良の原因となる塩基性物質等の発生を抑制できなかった。また、この方法と同様の方法によって、最上部の炭素濃度が膜全体の平均炭素濃度よりも高い炭素含有シリコン酸化膜を形成した場合にも同様の問題が生じた。

[0028]

次に、本願発明者らは、第2の方法として、炭素含有シリコン酸化膜を成膜した後、400℃程度の高温下でHe、Ar、O2 又はNH3 等の各種ガスのプラズマを用いることにより炭素含有シリコン酸化膜に対して表面改質を行ない、それにより炭素含有シリコン酸化膜の表面部の密度を高くすることを試みた。ところが、この方法では、いったん形成された炭素含有シリコン酸化膜中のSi-O-CH3 結合やSi-CH3 結合が破壊されてOH 又はCH3 等の塩基性物質が形成されるため、化学増幅型レジストのパターニング不良を防止することができなかった。また、この方法と同様の方法によって、最上部の炭素濃度が膜全体の平均炭素濃度よりも高い炭素含有シリコン酸化膜を形成した場合にも同様の問題が生じた。

[0029]

すなわち、炭素含有シリコン酸化膜の最上部又は最下部の密度を膜全体の平均密度よりも高くする場合、炭素含有シリコン酸化膜の密度を厚さ方向に連続的に変化させる必要があることを本願発明者らは見出した。同様に、炭素含有シリコン酸化膜の最上部又は最下部の炭素濃度を膜全体の平均炭素濃度よりも高くする場合、炭素含有シリコン酸化膜の炭素濃度を厚さ方向に連続的に変化させる必要

があることを本願発明者らは見出した。

[0030]

本発明は、以上の知見に基づきなされたものであって、具体的には、本発明に係る第1の半導体装置は、基板の上に形成された下層配線と、下層配線の上に形成され、シリコン及び炭素を含む第1の絶縁膜と、第1の絶縁膜の上に形成された第2の絶縁膜と、第2の絶縁膜及び第1の絶縁膜に埋め込まれた上層配線と、第1の絶縁膜における上層配線の下側部分に埋め込まれ、且つ下層配線と上層配線とを接続するプラグとを備え、第1の絶縁膜の密度が厚さ方向に連続的に変化している。

[0031]

第1の半導体装置によると、下層配線と上層配線との間に形成され、シリコン 及び炭素を含む第1の絶縁膜(以下、炭素含有絶縁膜と称する)における密度が 厚さ方向に連続的に変化している。このため、例えば炭素含有絶縁膜の最上部の 密度を膜全体の平均密度よりも高くすることにより、炭素含有絶縁膜の上に第2 の絶縁膜を形成する際に、炭素含有絶縁膜の損傷又は破壊の程度を低減でき、そ れによって塩基性物質の発生を抑制できる。また、炭素含有絶縁膜の最上部の密 度を増加させることにより、大気中の窒素が炭素含有絶縁膜中に吸収されること も抑制できる。さらに、例えば炭素含有絶縁膜の最下部の密度を膜全体の平均密 度よりも高くすることにより、炭素含有絶縁膜よりも下側に形成された絶縁膜等 から窒素又は塩基性物質が炭素含有絶縁膜中に拡散してくることを抑制できる。 このため、上層配線用の配線溝を炭素含有絶縁膜に形成するためのフォトリソグ ラフィ工程において、炭素含有絶縁膜に形成されたプラグ用のスルーホールを通 って、炭素含有絶縁膜等から窒素や塩基性物質が、レジスト中に拡散することを 抑制できる。これによって、露光時にレジスト中の酸発生材から生じる酸が塩基 性物質等によって中和されることを防止できる。その結果、化学増幅型レジスト における連続的な酸発生反応が停止することがないため、現像不良によってスル ーホールの内部及びその上側にレジストが残ってしまうこと、つまり、スルーホ ールの近傍におけるレジストのパターニング不良を防止できる。言い換えると、 スルーホールの近傍においても所望の配線溝パターンを形成できるので、下層配 線と上層配線とを確実に接続できる結果、配線間の絶縁膜として炭素含有絶縁膜 を用いた場合にも配線構造に不良が生じることを防止できる。従って、配線構造 の信頼性が高く且つ配線間の寄生容量が小さい半導体装置を実現できる。

[0032]

第1の半導体装置において、炭素含有絶縁膜の最上部の密度を膜全体の平均密度よりも高くする場合、最上部の密度は1.8g/cm³以上であり、平均密度は1.4g/cm³以下であることが好ましい。

[0033]

このようにすると、前述の効果が確実に得られる。

[0034]

第1の半導体装置において、炭素含有絶縁膜の最下部の密度を膜全体の平均密度よりも高くする場合、最下部の密度は1.8 g/cm^3 以上であり、平均密度は1.4 g/cm^3 以下であることが好ましい。

[0035]

このようにすると、前述の効果が確実に得られる。

[0036]

本発明に係る第2の半導体装置は、基板の上に形成された下層配線と、下層配線の上に形成され、シリコン及び炭素を含む第1の絶縁膜と、第1の絶縁膜の上に形成された第2の絶縁膜と、第2の絶縁膜及び第1の絶縁膜に埋め込まれた上層配線と、第1の絶縁膜における上層配線の下側部分に埋め込まれ、且つ下層配線と上層配線とを接続するプラグとを備え、第1の絶縁膜の炭素濃度が厚さ方向に連続的に変化している。

[0037]

第2の半導体装置によると、下層配線と上層配線との間に形成され、シリコン 及び炭素を含む第1の絶縁膜、つまり炭素含有絶縁膜の炭素濃度が厚さ方向に連 続的に変化している。このため、例えば炭素含有絶縁膜の最上部の炭素濃度を膜 全体の平均炭素濃度よりも高くすることにより、炭素含有絶縁膜の上に第2の絶 縁膜を形成する際に、炭素含有絶縁膜の損傷又は破壊の程度を低減でき、それに よって塩基性物質の発生を抑制できる。また、炭素含有絶縁膜の最上部の炭素濃

度を増加させることにより、大気中の窒素が炭素含有絶縁膜中に吸収されること も抑制できる。さらに、例えば炭素含有絶縁膜の最下部の炭素濃度を膜全体の平 均炭素濃度よりも高くすることにより、炭素含有絶縁膜よりも下側に形成された 絶縁膜等から窒素又は塩基性物質が炭素含有絶縁膜中に拡散してくることを抑制 できる。このため、上層配線用の配線溝を炭素含有絶縁膜に形成するためのフォ トリソグラフィ工程において、炭素含有絶縁膜に形成されたプラグ用のスルーホ ールを通って、炭素含有絶縁膜等から窒素や塩基性物質が、レジスト中に拡散す ることを抑制できる。これによって、露光時にレジスト中の酸発生材から生じる 酸が塩基性物質等によって中和されることを防止できる。その結果、化学増幅型 レジストにおける連続的な酸発生反応が停止することがないため、現像不良によ ってスルーホールの内部及びその上側にレジストが残ってしまうこと、つまりス ルーホールの近傍におけるレジストのパターニング不良を防止できる。言い換え ると、スルーホールの近傍においても所望の配線溝パターンを形成できるので、 下層配線と上層配線とを確実に接続できる結果、配線間の絶縁膜として炭素含有 絶縁膜を用いた場合にも配線構造に不良が生じることを防止できる。従って、配 線構造の信頼性が高く且つ配線間の寄生容量が小さい半導体装置を実現できる。

[0038]

第2の半導体装置において、炭素含有絶縁膜の最上部の炭素濃度を膜全体の平均炭素濃度よりも高くする場合、最上部の炭素濃度は30 a t %以上であり、平均炭素濃度は20 a t %以下であることが好ましい。

[0039]

このようにすると、前述の効果が確実に得られる。

[0040]

第2の半導体装置において、炭素含有絶縁膜の最下部の炭素濃度を膜全体の平均炭素濃度よりも高くする場合、最下部の炭素濃度は30 a t %以上であり、平均炭素濃度は20 a t %以下であることが好ましい。

[0041]

このようにすると、前述の効果が確実に得られる。

[0042]

第1又は第2の半導体装置において、第2の絶縁膜全体の平均密度は1.5 g $/ \text{ cm}^3$ 以上で且つ1.7 g $/ \text{ cm}^3$ 以下であることが好ましい。

[0043]

このようにすると、炭素含有絶縁膜中の塩基性物質等が第2の絶縁膜中を拡散しやすくなる。このため、炭素含有絶縁膜中に生じる塩基性物質等の総量が同じであるとすると、膜密度が1.7g/cm³を越える第2の絶縁膜を用いる場合と比べて、炭素含有絶縁膜に形成されたスルーホール内に塩基性物質等が集中して拡散してくることを抑制できる。従って、スルーホールの近傍におけるレジストのパターニング不良をより確実に防止できる。

[0044]

第1又は第2の半導体装置において、第2の絶縁膜における第1の絶縁膜と接 する部分は、シリコンに対する酸素の存在比が2よりも小さい組成を持つことが 好ましい。

[0045]

このようにすると、第2の絶縁膜をプラズマCVD法により堆積する場合、第2の絶縁膜の堆積工程の初期を、酸素が不足する状態で行なうことができる。すなわち、第2の絶縁膜の堆積初期において、炭素含有絶縁膜にプラズマダメージを与える酸素イオン又は酸素ラジカルを低減できるので、炭素含有絶縁膜の損傷又は破壊の程度をより確実に低減できる。また、第2の絶縁膜の堆積初期に形成されたシリコンリッチな絶縁膜によって、その後の第2の絶縁膜の堆積工程で炭素含有絶縁膜がプラズマにより損傷を受けることをより確実に防止できる。

[0046]

本発明に係る第1の半導体装置の製造方法は、基板の上に下層配線を形成する工程と、下層配線の上に、シリコン及び炭素を含む第1の絶縁膜を形成する工程と、第1の絶縁膜の上に第2の絶縁膜を形成する工程と、第2の絶縁膜及び第1の絶縁膜に、下層配線が露出するようにビアホールを形成する工程と、ビアホールが形成された第2の絶縁膜の上に、ビアホールの形成領域を含む配線溝形成領域に開口部を持つレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜をマスクとして第2の絶縁膜及び第1の絶縁膜に対してエッチングを行なって、ビアホールと接続す

る配線溝を形成する工程と、ビアホール及び配線溝に導電膜を埋め込むことにより、下層配線と接続するプラグ、及びプラグを介して下層配線と接続する上層配線を形成する工程とを備え、第1の絶縁膜を形成する工程は、第1の絶縁膜の密度を厚さ方向に連続的に変化させる工程を含む。

[0047]

第1の半導体装置の製造方法によると、下層配線の上に、シリコン及び炭素を 含む第1の絶縁膜、つまり炭素含有絶縁膜を形成する工程において、炭素含有絶 縁膜の密度を厚さ方向に連続的に変化させる。このため、例えば炭素含有絶縁膜 の最上部の密度を膜全体の平均密度よりも高くすることにより、炭素含有絶縁膜 の上に第2の絶縁膜を形成する際に、炭素含有絶縁膜の損傷又は破壊の程度を低 減でき、それによって塩基性物質の発生を抑制できる。また、炭素含有絶縁膜の 最上部の密度を増加させることにより、大気中の窒素が炭素含有絶縁膜中に吸収 されることも抑制できる。さらに、例えば炭素含有絶縁膜の最下部の密度を膜全 体の平均密度よりも高くすることにより、炭素含有絶縁膜よりも下側に形成され た絶縁膜等から窒素又は塩基性物質が炭素含有絶縁膜中に拡散してくることを抑 制できる。このため、上層配線用の配線溝を炭素含有絶縁膜に形成するためのフ ォトリソグラフィ工程において、炭素含有絶縁膜に形成されたプラグ用のスルー ホールを通って、炭素含有絶縁膜等から窒素や塩基性物質が、レジスト中に拡散 することを抑制できる。これによって、露光時にレジスト中の酸発生材から生じ る酸が塩基性物質等によって中和されることを防止できる。その結果、化学増幅 型レジストにおける連続的な酸発生反応が停止することがないため、現像不良に よってスルーホールの内部及びその上側にレジストが残ってしまうこと、つまり 、スルーホールの近傍におけるレジストのパターニング不良を防止できる。言い 換えると、スルーホールの近傍においても所望の配線溝パターンを形成できるの で、下層配線と上層配線とを確実に接続できる結果、配線間の絶縁膜として炭素 含有絶縁膜を用いた場合にも配線構造に不良が生じることを防止できる。従って 、配線構造の信頼性が高く且つ配線間の寄生容量が小さい半導体装置を実現でき る。

[0048]

本発明に係る第2の半導体装置の製造方法は、基板の上に下層配線を形成する工程と、下層配線の上に、シリコン及び炭素を含む第1の絶縁膜を形成する工程と、第1の絶縁膜の上に第2の絶縁膜を形成する工程と、第2の絶縁膜及び第1の絶縁膜に、下層配線が露出するようにビアホールを形成する工程と、ビアホールが形成された第2の絶縁膜の上に、ビアホールの形成領域を含む配線溝形成領域に開口部を持つレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜をマスクとして第2の絶縁膜及び第1の絶縁膜に対してエッチングを行なって、ビアホールと接続する配線溝を形成する工程と、ビアホール及び配線溝に導電膜を埋め込むことにより、下層配線と接続するプラグ、及びプラグを介して下層配線と接続する上層配線を形成する工程とを備え、第1の絶縁膜を形成する工程は、第1の絶縁膜の炭素濃度を厚さ方向に連続的に変化させる工程を含む。

[0049]

第2の半導体装置の製造方法によると、下層配線の上に、シリコン及び炭素を 含む第1の絶縁膜、つまり炭素含有絶縁膜を形成する工程において、炭素含有絶 縁膜の炭素濃度を厚さ方向に連続的に変化させる。このため、例えば炭素含有絶 縁膜の最上部の炭素濃度を膜全体の平均炭素濃度よりも高くすることにより、炭 素含有絶縁膜の上に第2の絶縁膜を形成する際に、炭素含有絶縁膜の損傷又は破 壊の程度を低減でき、それによって塩基性物質の発生を抑制できる。また、炭素 含有絶縁膜の最上部の炭素濃度を増加させることにより、大気中の窒素が炭素含 有絶縁膜中に吸収されることも抑制できる。さらに、例えば炭素含有絶縁膜の最 下部の炭素濃度を膜全体の平均炭素濃度よりも高くすることにより、炭素含有絶 縁膜よりも下側に形成された絶縁膜等から窒素又は塩基性物質が炭素含有絶縁膜 中に拡散してくることを抑制できる。このため、上層配線用の配線溝を炭素含有 絶縁膜に形成するためのフォトリソグラフィ工程において、炭素含有絶縁膜に形 成されたプラグ用のスルーホールを通って、炭素含有絶縁膜等から窒素や塩基性 物質が、レジスト中に拡散することを抑制できる。これによって、露光時にレジ スト中の酸発生材から生じる酸が塩基性物質等によって中和されることを防止で きる。その結果、化学増幅型レジストにおける連続的な酸発生反応が停止するこ とがないため、現像不良によってスルーホールの内部及びその上側にレジストが 残ってしまうこと、つまり、スルーホールの近傍におけるレジストのパターニン グ不良を防止できる。言い換えると、スルーホールの近傍においても所望の配線 溝パターンを形成できるので、下層配線と上層配線とを確実に接続できる結果、 配線間の絶縁膜として炭素含有絶縁膜を用いた場合にも配線構造に不良が生じる ことを防止できる。従って、配線構造の信頼性が高く且つ配線間の寄生容量が小 さい半導体装置を実現できる。

[0050]

第1又は第2の半導体装置の製造方法において、第2の絶縁膜を形成する工程は、少なくともシリコン供給ガス及び酸素供給ガスを用いてプラズマCVD法により第2の絶縁膜を堆積すると共に、第2の絶縁膜における第1の絶縁膜と接する部分が、シリコンに対する酸素の存在比が2よりも小さい組成を持つように、第2の絶縁膜の堆積初期における酸素供給ガスの流量を少なくする工程を含むことが好ましい。

[0051]

このようにすると、第2の絶縁膜の堆積工程の初期を、酸素が不足する状態で行なうことができる。すなわち、第2の絶縁膜の堆積初期において、炭素含有絶縁膜にプラズマダメージを与える酸素イオン又は酸素ラジカルを低減できるので、炭素含有絶縁膜の損傷又は破壊の程度をより確実に低減できる。また、第2の絶縁膜の堆積初期に形成されたシリコンリッチな絶縁膜によって、その後の第2の絶縁膜の堆積工程で炭素含有絶縁膜がプラズマにより損傷を受けることをより確実に防止できる。

[0052]

第1又は第2の半導体装置の製造方法において、第1の絶縁膜を形成する工程 と第2の絶縁膜を形成する工程との間において、基板が窒素を含む雰囲気にさら されることを防止することが好ましい。

[0053]

このようにすると、炭素含有絶縁膜における窒素吸収量を最小限に抑制できるので、炭素含有絶縁膜中に生じたメチル基等と窒素とが反応することを抑制できる。このため、炭素含有絶縁膜中にアミン物質等の塩基性物質が大量に形成され

ることを防止できる。

[0054]

第1又は第2の半導体装置の製造方法において、第2の絶縁膜を形成する工程は、スピンコート法又は熱CVD法を用いて行なわれることが好ましい。

[0055]

このようにすると、プラズマCVD法により第2の絶縁膜を形成する場合と比べて、炭素含有絶縁膜に対するプラズマダメージを確実に防止できる。

[0056]

【発明の実施の形態】

(第1の実施形態)

以下、本発明の第1の実施形態に係る半導体装置及びその製造方法について図面を参照しながら説明する。

[0057]

図1は、第1の実施形態に係る半導体装置の断面構成を示す図である。

[0058]

図1に示すように、シリコン基板100上に形成された、シリコン酸化膜からなる第1の絶縁膜101中に、第1のタンタルナイトライド膜102及び第1の銅膜103からなる下層金属配線104が形成されている。下層金属配線104の上及び第1の絶縁膜101の上には、シリコン炭化膜からなる第2の絶縁膜105は、下層金属配線104に含まれる銅原子の拡散を防止すると共に、下層金属配線104上に層間絶縁膜等を形成する工程で下層金属配線104が酸化されることを防止する。第2の絶縁膜105の上には、例えば炭素含有シリコン酸化膜からなる第3の絶縁膜106(「特許請求の範囲」の「第1の絶縁膜」)が形成されている。第3の絶縁膜106の上には、例えばシリコン酸化膜からなる第3の絶縁膜106の上には、例えばシリコン酸化膜からなる第3の絶縁膜106の上には、例えばシリコン酸化膜からなる第4の絶縁膜107(「特許請求の範囲」の「第2の絶縁膜」)が形成されている。第3の絶縁膜106及び第4の絶縁膜107には、下層金属配線104に達するスルーホール108、及び上層配線用の配線溝109が形成されている。スルーホール108には、第2のタンタルナイトライド膜110及び第2の銅膜111からなるプラグ112が形成されてい

る。配線溝109には、第2のタンタルナイトライド膜110及び第2の銅膜1 11からなり且つプラグ112を介して下層金属配線104と接続する上層金属 配線113が形成されている。

[0059]

本実施形態の特徴は、第3の絶縁膜106となる炭素含有シリコン酸化膜における密度及び炭素濃度が、厚さ方向に連続的に変化していることである。具体的には、第3の絶縁膜106(総膜厚500nm)における厚さ10nm程度の最上部106a及び厚さ10nm程度の最下部106bの密度及び炭素濃度は約1.8g/cm³及び約30at%である。また、第3の絶縁膜106の平均密度及び平均炭素濃度は約1.3g/cm³及び約20at%である。すなわち、第3の絶縁膜106においては、下部から中央部に向けて密度及び炭素濃度が連続的に減少すると共に中央部から上部に向けて密度及び炭素濃度が連続的に増加する。

[0060]

次に、第1の実施形態に係る半導体装置の製造方法について図面を参照しなが ら説明する。

[0061]

図2(a)~(d)及び図3(a)~(c)は、第1の実施形態に係る半導体装置の製造方法の各工程を示す断面図である。尚、図2(a)~(d)及び図3(a)~(c)において、図1に示す、第1の実施形態に係る半導体装置と同つの部材には同一の符号を付す。

[0062]

まず、図2(a)に示すように、シリコン基板100上に形成された、シリコン酸化膜からなる第1の絶縁膜101の上に、下層配線形成領域に開口部を持つレジスト膜(図示省略)をフォトリソグラフィ法により形成する。その後、該レジスト膜をマスクとして第1の絶縁膜101に対してドライエッチングを行なって下層配線用の配線溝を形成する。その後、該配線溝が完全に埋まるように、第1のタンタルナイトライド膜102及び第1の銅膜103のそれぞれにおける配

線溝の外側部分をCMP法により除去して下層金属配線104を形成する。その後、第1の絶縁膜101の上及び下層金属配線104の上に、シリコン炭化膜からなる厚さ50nm程度の第2の絶縁膜105を堆積する。

[0063]

次に、図2(b)に示すように、第2の絶縁膜105の上に、平均密度が約1.3g/cm³で且つ平均炭素濃度が約20at%の炭素含有シリコン酸化膜からなる厚さ500nm程度の第3の絶縁膜106を形成する。前述のように、第3の絶縁膜106は、密度が約1.8g/cm³で且つ炭素濃度が約30at%の最上部106a(厚さ10nm程度)及び最下部106b(厚さ10nm程度)を有している。すなわち、第3の絶縁膜106においては、下部から中央部に向けて密度及び炭素濃度が連続的に減少すると共に中央部から上部に向けて密度及び炭素濃度が連続的に増加する。

[0064]

ここで、最上部の膜密度が1.8g/cm³以上になるような炭素含有シリコン酸化膜の形成方法について詳しく述べる。

[0065]

本実施形態においては、例えば、原料ガス(シリコン供給ガス)となるジメチルジメトキシシラン(Si(CH₃)₂(OCH₃)₂)とヘリウム(He)ガスとを用いてプラズマCVD法により炭素含有シリコン酸化膜を形成する。このとき、成膜温度が400℃、成膜圧力が500Pa、ジメチルジメトキシシランの流量が150ml/cm²(標準状態)、Heの流量が100ml/cm²(標準状態)の基本成膜条件で13.56MHzの高周波電力の印加を行なうことにより、膜密度が1.3g/cm³程度、炭素濃度が20at%程度、比誘電率が2.8程度の炭素含有シリコン酸化膜を形成することができる。また、ジメチルジメトキシシラン流量以外の基本成膜条件(成膜温度、成膜圧力、He流量)と高周波電力とを変更せずに、ジメチルジメトキシシラン流量のみを150ml/cm²(標準状態)から10ml/cm²(標準状態)に変更した条件で成膜を行なうと、供給されるシリコン成分が大きく減少すると共に成膜速度が基本成膜条件時の1/5程度に低下する。その結果、相対的に膜密度及び炭素濃度が高い炭素含有シリコン酸化膜、具

体的には、膜密度が1.8 g/cm^3 程度、炭素濃度が30at%程度、比誘電率が5.0程度の炭素含有シリコン酸化膜が形成される。そこで、本実施形態では、炭素含有シリコン酸化膜の成膜時の最終段階にジメチルジメトキシシラン流量を150 ml/cm^2 (標準状態)から10 ml/cm^2 (標準状態)に連続的に低減させながら成膜を行なう。このような成膜方法により、最上部のみ膜密度が高い炭素含有シリコン酸化膜を形成することができる。尚、炭素含有シリコン酸化膜の成膜は、高周波電力をオフすることによって終了する。

[0066]

図4は、以上に説明した成膜方法により、最上部のみ膜密度が高い炭素含有シリコン酸化膜を成膜するときの主なパラメータの時間変化を示す図である。

[0067]

図5は、以上に説明した成膜方法により形成された炭素含有シリコン酸化膜における、厚さ方向の膜組成の変化を示す図である。尚、図5において、横軸に膜表面からの深さを示すと共に縦軸に膜中に含まれる各元素の原子濃度を示している。図5に示すように、炭素含有シリコン酸化膜の成膜時の最終段階においてシリコン供給ガスの流量を低下させているため、膜最上部のシリコン濃度及び酸素濃度が減少している。一方、膜最上部の炭素濃度は、膜最上部のシリコン濃度及び酸素濃度の減少量と比較して大きく上昇している。これにより、炭素濃度及び膜密度が高い最上部を持つ炭素含有シリコン酸化膜、具体的には、膜密度が1.8g/cm³程度、炭素濃度が30at%程度の最上部を持つ炭素含有シリコン酸化膜を形成できる。

[0068]

尚、最下部の膜密度が 1.8 g/cm^3 以上になるような炭素含有シリコン酸化膜を形成するためには、炭素含有シリコン酸化膜の成膜初期段階にジメチルジメトキシシラン流量を 1.0 ml/cm^2 (標準状態)から 1.5 0 ml/cm^2 (標準状態)に 連続的に増加させながら成膜を行なえばよい。

[0069]

次に、図2 (c) に示すように、第3の絶縁膜106の上に、例えばシリコン 酸化膜からなる厚さ50nm程度の第4の絶縁膜107をプラズマCVD法によ

り堆積する。第4の絶縁膜107を形成する理由は次の通りである。すなわち、 炭素含有シリコン酸化膜よりなる第3の絶縁膜106はその機械的強度が弱いの で、物理的ダメージを及ぼすCMP工程を実施する際(図3(c)参照)に第3 の絶縁膜106が破壊されることを防ぐために、機械的強度を持つ膜によって第 3の絶縁膜106をキャップする必要があるからである。また、配線形成後の各 工程においては、処理温度を低くすると共に熱負荷を小さくする必要があるため 、第4の絶縁膜107の成膜方法としては一般的にプラズマCVD法が用いられ る。

[0070]

ところで、プラズマCVD法により第4の絶縁膜107を堆積する際に、炭素 含有シリコン酸化膜よりなる第3の絶縁膜106の表面がプラズマによる損傷を 受ける。炭素含有シリコン酸化膜がプラズマによる損傷を受けると、膜中のSi $-O-CH_3$ 結合又は $Si-CH_3$ 結合が破壊され、その結果、OH 又はCH。等の塩基性物質が形成される、また、炭素含有シリコン酸化膜がプラズマによ る損傷を受けて形成されたダメージ層は、炭素含有シリコン酸化膜中に微量に存 在する窒素に起因して生じたアミンの拡散を促進させる層として機能する。

[0071]

しかしながら、本実施形態においては、第3の絶縁膜106の最上部の膜密度 又は炭素濃度が高いため、第3の絶縁膜106にプラズマダメージによる損傷が ほとんど生じない。その結果、炭素含有シリコン酸化膜の表面部における塩基性 物質等の生成が抑制される。

[0072]

次に、第4の絶縁膜107の上に、スルーホール形成領域に開口部を持つレジ スト膜(図示省略)をフォトリソグラフィ法により形成する。その後、該レジス ト膜をマスクとして、第4の絶縁膜107、第3の絶縁膜106及び第2の絶縁 膜105に対してドライエッチングを行なって、図2(d)に示すように、スル ーホール108を下層金属配線104の表面が露出するように形成する。スルー ホール108は、下層金属配線104とその上層配線となる金属配線とを電気的 に接続させるために設けられる。

24

[0073]

次に、上層配線用の配線溝を形成するために、スルーホール108が形成された第4の絶縁膜107の上に、アクリル系化学増幅型フォトレジストを塗布した後、塗布されたフォトレジストに対して、所望の配線溝パターン(開口パターン)が形成されるように波長193nmの光を用いて露光を行なう。このとき、化学増幅型レジスト中に含まれる酸発生剤が光の照射により酸を発生し、該発生した酸が、レジストの主原料であるアクリル系樹脂と反応する結果、アクリル系樹脂の構造が現像液に可溶な構造に変化する。また、アクリル系樹脂と酸との反応時には、反応生成物としての酸が副次的に発生するため、フォトレジストにおける露光された部分では、アクリル系樹脂の構造を現像液に可溶な構造に変化させる反応が連続的に進む。従って、露光後のフォトレジストに対して現像を行なうことによって、図3(a)に示すように、第4の絶縁膜107の上に、配線溝形成領域に開口部114aを持つレジスト膜114が形成される。

[0074]

このとき、本実施形態においては、第3の絶縁膜106等の下層膜からスルーホール108を通って塩基性物質がフォトレジスト中に拡散することがないので、現像不良によってスルーホール108の内部及びその上側にレジストが残存することを防止できる。

[0075]

次に、レジスト膜114をマスクとして第4の絶縁膜107及び第3の絶縁膜106に対してドライエッチングを行なうことにより、図3(b)に示すように、配線溝109を形成する。このとき、レジスト膜114の開口部114 a はスルーホール108の上側においても正確に形成されているので、配線溝109をスルーホール108と接続するように形成することができる。

[0076]

次に、レジスト膜114を除去して基板洗浄を行なった後、スルーホール108及び配線溝109のそれぞれが完全に埋まるように、第2のタンタルナイトライド膜110及び第2の銅膜111を順次堆積する。その後、第2のタンタルナイトライド膜110及び第2の銅膜111のそれぞれにおけるスルーホール10



8 又は配線溝109の外側部分をCMP法により除去する。これにより、スルーホール108に、第2のタンタルナイトライド膜110及び第2の銅膜111からなり且つ下層金属配線104と接続するプラグ112が形成される。また、配線溝109に、第2のタンタルナイトライド膜110及び第2の銅膜111からなる上層金属配線113が形成される。このとき、上層金属配線113がプラグ112と接続するように形成されるため、金属配線構造が良好な半導体装置が形成される。

[0077]

以上に説明したように、第1の実施形態によると、下層金属配線104の上に 第3の絶縁膜106つまり炭素含有シリコン酸化膜を形成するときに、炭素含有 シリコン酸化膜の密度を厚さ方向に連続的に変化させる。具体的には、第3の絶 縁膜106の最上部106aの密度又は炭素濃度を膜全体の平均密度又は平均炭 素濃度よりも高くする。これにより、第3の絶縁膜106の上に第4の絶縁膜1 07を形成する際に、第3の絶縁膜106を構成する炭素含有シリコン酸化膜の 損傷又は破壊の程度を低減でき、それによって塩基性物質の発生を抑制できる。 また、第3の絶縁膜106の最上部106aの密度を増加させることにより、大 気中の窒素が第3の絶縁膜106中に吸収されることも抑制できる。さらに、第 3の絶縁膜106の最下部106bの密度又は炭素濃度を膜全体の平均密度又は 平均炭素濃度よりも高くする。これにより、第3の絶縁膜106よりも下側に形 成された絶縁膜等から窒素又は塩基性物質が第3の絶縁膜106中に拡散してく ることを抑制できる。このため、上層金属配線113用の配線溝109を第3の 絶縁膜106に形成するためのフォトリソグラフィ工程において、第3の絶縁膜 106に形成されたプラグ用のスルーホール108を通って、第3の絶縁膜10 6 等から窒素や塩基性物質が、レジスト中に拡散することを抑制できる。これに よって、露光時にレジスト中の酸発生材から生じる酸が塩基性物質等によって中 和されることを防止できる。その結果、化学増幅型レジストにおける連続的な酸 発生反応が停止することがないため、現像不良によってスルーホール108の内 部及びその上側にレジストが残ってしまうこと、つまりスルーホール108の近 傍におけるレジストのパターニング不良を防止できる。言い換えると、スルーホ



ール108の近傍においても所望の配線溝パターンを形成できるので、下層金属配線104と上層金属配線113とを確実に接続できる結果、配線間の絶縁膜として炭素含有シリコン酸化膜を用いた場合にも配線構造に不良が生じることを防止できる。従って、配線構造の信頼性が高く且つ配線間の寄生容量が小さい半導体装置を実現できる。

[0078]

尚、第1の実施形態において、最上部106a及び最下部106bの膜密度又は炭素濃度の増加により第3の絶縁膜106(炭素含有シリコン酸化膜)の比誘電率は若干上昇する。しかし、膜密度又は炭素濃度の増加している部分(最上部106a又は最下部106b)の厚さを10nm程度にすることにより、500nm程度の膜厚を持つ炭素含有シリコン酸化膜全体としての比誘電率の上昇はほとんど無視することができる。

[0079]

また、第1の実施形態において、第3の絶縁膜106として炭素含有シリコン酸化膜を用いたが、これに代えて、他の炭素含有絶縁膜(シリコン及び炭素を含む絶縁膜)を用いてもよい。

[0080]

また、第1の実施形態において、第4の絶縁膜107としてシリコン酸化膜を 用いたが、これに代えて、他の絶縁膜を用いてもよい。

[0081]

また、第1の実施形態において、第3の絶縁膜106の最上部106 a 又は最下部106 b の密度は1.8 g / c m 3 以上であり、第3の絶縁膜106全体の平均密度は1.4 g / c m 3 以下であることが好ましい。このようにすると、前述の効果が確実に得られる。

[0082]

また、第1の実施形態において、第3の絶縁膜106の最上部106a又は最下部106bの炭素濃度は30at%以上であり、第3の絶縁膜106全体の平均炭素濃度は20at%以下であることが好ましい。このようにすると、前述の効果が確実に得られる。



[0083]

(第2の実施形態)

以下、本発明の第2の実施形態に係る半導体装置について図面を参照しながら 説明する。

[0084]

第2の実施形態が第1の実施形態と異なっている点は、第3の絶縁膜106の上に形成される第4の絶縁膜107、つまりシリコン酸化膜の全体の平均密度が1.7 g/cm^3 以下であることである。但し、第1及び第2の実施形態において、第4の絶縁膜107となるシリコン酸化膜の全体の平均密度は1.5 g/cm^3 程度以上である。

[0085]

第2の実施形態によると、第1の実施形態の効果とは別に次のような効果が得られる。すなわち、第3の絶縁膜106を構成する炭素含有シリコン酸化膜等に含まれる塩基性物質等が上層の第4の絶縁膜107中を拡散しやすくなる。このため、炭素含有シリコン酸化膜等に生じる塩基性物質等の総量が同じであるとすると、膜密度が1.7g/cm³を越える第4の絶縁膜107を用いる場合と比べて、スルーホール108内に塩基性物質等が集中して拡散してくることを抑制できる。その結果、配線溝109を第3の絶縁膜106に形成するためのフォトリソグラフィ工程において、スルーホール108の近傍のレジスト中の塩基の濃度が上昇し、それによりスルーホール108の内部に現像後もレジストが残ってしまうというポイズニング現象を抑制できる。従って、レジストのパターニング不良をより確実に防止できる。

[0086]

ところで、前述のポイズニングが発生して問題になるのは、第3の絶縁膜106である炭素含有シリコン酸化膜から発生するアミンと、化学増幅型レジストから発生する酸とが反応して、スルーホール108の内部にレジストが残ってしまうことである。以下、本実施形態によって、このポイズニングを防止できる理由について詳しく説明する。

[0087]



まず、前提として、ポイズニングは、アミン物質が少しでも発生すれば生じて しまうという現象ではなく、アミン物質がある程度多量に発生した場合に化学増 幅型レジストから発生する酸の活性が失われてレジスト残りが発生するという現 象である。従って、スルーホール108内に拡散してくるアミン物質の量が少な ければポイズニングは発生しない。

[0088]

一方、従来技術のように、炭素含有シリコン酸化膜の表面上に保護膜(第4の 絶縁膜107と対応)を形成しない場合又は炭素含有シリコン酸化膜に対して表 面改質を行なわない場合、炭素含有シリコン酸化膜の表面とスルーホールの内壁 面とから、アミン物質はほぼ均等に放出される。この場合、スルーホール近傍に おいてアミン物質の濃度が、ポイズニングが発生しうる「しきい値」を超えない ので、スルーホール内部にレジストポイズニングは生じない。しかしながら、炭 素含有シリコン酸化膜の表面上に保護膜等が存在しないため、その後の工程で炭 素含有シリコン酸化膜に配線溝を形成する際に、該膜がプラズマエッチングによ るダメージを受けてしまう可能性がある。すなわち、炭素含有シリコン酸化膜の 表面上に保護膜等を設けないことは、配線形成の全工程を考慮した場合には不適 切な方法である。

[0089]

それに対して、本実施形態においては、第3の絶縁膜106の上に第4の絶縁膜107、つまり膜密度が1.7 g/cm^3 以下のシリコン酸化膜を堆積している。このようにすると、第4の絶縁膜107の膜密度が1.7 g/cm^3 以下という低密度であるため、第3の絶縁膜106中に生じたアミン物質はある程度第4の絶縁膜107中を透過していく。このため、第3の絶縁膜106からのアミンの放出はスルーホール108の内壁面に集中することなく、第4の絶縁膜107の表面からもアミンが放出される。その結果、第3の絶縁膜106つまり炭素含有シリコン酸化膜から生じるアミン物質の総量が同じであるとすると、膜密度が1.7 g/cm^3 を越える第4の絶縁膜107を用いる場合と比べて、スルーホール108内に拡散してくるアミン物質の量が減少する。

[0090]

従って、本実施形態のように第4の絶縁膜107の膜密度が1.7 g/cm^3 以下である場合、第4の絶縁膜107の表面からもアミン物質が放出されるため、スルーホール108内に放出されるアミン物質の量が減少するので、ポイズニングの発生を防止できる。逆に、第4の絶縁膜107の膜密度が1.7 g/cm^3 を越えると、第4の絶縁膜107の表面からはアミン物質が放出されにくくなるため、第3の絶縁膜106に含まれるアミンは主としてスルーホール108の内壁面から放出される結果、スルーホール108の内部にレジストポイズニングが発生してしまう。

[0091]

(第3の実施形態)

以下、本発明の第3の実施形態に係る半導体装置及びその製造方法について図面を参照しながら説明する。

[0092]

第3の実施形態が第1の実施形態と異なっている点は、第3の絶縁膜106の上に、シリコン酸化膜からなる厚さ50nm程度の第4の絶縁膜107をプラズマCVD法により堆積する工程(図2(c)参照)において、第4の絶縁膜107における少なくとも第3の絶縁膜106と接する部分が、シリコンに対する酸素の存在比が2よりも小さい組成を持つような成膜条件を用いることである。言い換えると、第3の絶縁膜106と接する部分の化学量論的膜組成がシリコンリッチなシリコン酸化膜となるような条件で第4の絶縁膜107の成膜を行なう。

[0093]

具体的には、シリコン供給ガス(例えばテトラエトキシシランガス)及び酸素供給ガス(例えば O_2 ガス)を用いてプラズマCVD法により第4 の絶縁膜1 0 7 を堆積する際に、堆積初期の酸素供給ガスの流量を少なくする。

[0094]

第3の実施形態によると、第1の実施形態の効果とは別に次のような効果が得られる。すなわち、第4の絶縁膜107の堆積工程の初期を、酸素が不足する状態で行なうため、第4の絶縁膜107の堆積初期において、第3の絶縁膜106つまり炭素含有絶縁膜にプラズマダメージを与える酸素イオン又は酸素ラジカル

を低減できるので、第3の絶縁膜106の損傷又は破壊の程度を確実に低減できる。また、第4の絶縁膜107の堆積初期にはシリコンリッチなシリコン酸化膜が形成される。このシリコンリッチなシリコン酸化膜は、その下の第3の絶縁膜106に酸素イオン又は酸素ラジカルが到達することを防ぐ。すなわち、このシリコンリッチなシリコン酸化膜は保護膜として働くので、その後の第4の絶縁膜107の堆積工程で第3の絶縁膜106がプラズマによる損傷を受けることを確実に防止できる。

[0095]

図6は、以上に説明した成膜方法により、第4の絶縁膜107(シリコン酸化膜)を成膜するときの主なパラメータの時間変化を示す図である。ここで、シリコン供給ガスとしては、テトラエトキシシランガスを用いていると共に、酸素供給ガスとしては、O2 ガスを用いている。また、テトラエトキシシランガスの流量は一定である。

[0096]

図6に示すように、高周波電力の印加により第4の絶縁膜107の成膜が開始するが、成膜初期においては O_2 ガスの流量が抑えられた状態にある。このため、成膜初期においては、シリコン供給ガスであるテトラエトキシシランガスの流量の方が、 O_2 ガスの流量と比較してかなり高くなる状態で成膜が行なわれる。その結果、成膜初期においては、シリコンの含有量が高いシリコン酸化膜が形成される。その後、 O_2 ガスの流量を高くしていくことによって、化学量論的膜組成が安定したシリコン酸化膜(SiO_2 膜)が形成される。以上のような成膜方法により、第4の絶縁膜107における第3の絶縁膜106と接する部分は、シリコンに対する酸素の存在比が2よりも小さい膜組成を持つことになる。

[0097]

(第4の実施形態)

以下、本発明の第4の実施形態に係る半導体装置の製造方法について図面を参 照しながら説明する。

[0098]

第4の実施形態が第1の実施形態と異なっている点は、第3の絶縁膜106を

形成する工程と第4の絶縁膜107を形成する工程との間において、シリコン基板100が窒素を含む雰囲気にさらされることを防止することである。このとき、第3の絶縁膜106を形成する工程と第4の絶縁膜107を形成する工程とを同一の成膜チャンバー内で連続的に行なってもよい。或いは、第3の絶縁膜106を形成する工程と第4の絶縁膜107を形成する工程とを、マルチチャンバータイプのCVD (chemical vapor deposition)装置の別々の成膜チャンバー内で行なってもよい。

[0099]

第4の実施形態によると、第1の実施形態の効果とは別に次のような効果が得られる。すなわち、第3の絶縁膜106つまり炭素含有シリコン酸化膜における窒素吸収量を最小限に抑制できるので、炭素含有シリコン酸化膜中に生じたメチル基等と窒素とが反応することを抑制できる。このため、炭素含有シリコン酸化膜中にアミン物質等の塩基性物質が大量に形成されることを防止でぎる。

[0100]

(第5の実施形態)

以下、本発明の第5の実施形態に係る半導体装置の製造方法について図面を参 照しながら説明する。

[0101]

第5の実施形態が第1の実施形態と異なっている点は、第3の絶縁膜106の上に、シリコン酸化膜からなる第4の絶縁膜107を形成する工程において、プラズマCVD法に代えて、スピンコート法又は熱CVD法を用いることである。

[0102]

第5の実施形態によると、第1の実施形態の効果とは別に次のような効果が得られる。すなわち、プラズマCVD法により第4の絶縁膜107を形成する場合と比べて、第3の絶縁膜106つまり炭素含有シリコン酸化膜に対するプラズマダメージを確実に防止できる。

[0103]

【発明の効果】

本発明によると、下層配線の上に形成される炭素含有絶縁膜の密度又は炭素濃

度を厚さ方向に連続的に変化させる。具体的には、炭素含有絶縁膜の最上部の密 度又は炭素濃度を膜全体の平均密度又は平均炭素濃度よりも高くすることにより 、炭素含有絶縁膜の上に他の絶縁膜を形成する際に、炭素含有絶縁膜の損傷又は 破壊の程度を低減でき、それによって塩基性物質の発生を抑制できる。また、炭 素含有絶縁膜の最上部の密度又は炭素濃度を増加させることにより、大気中の窒 素が炭素含有絶縁膜中に吸収されることも抑制できる。さらに、炭素含有絶縁膜 の最下部の密度又は炭素濃度を膜全体の平均密度又は平均炭素濃度よりも高くす ることにより、炭素含有絶縁膜よりも下側に形成された絶縁膜等から窒素又は塩 基性物質が炭素含有絶縁膜中に拡散してくることを抑制できる。このため、上層 配線用の配線溝を炭素含有絶縁膜に形成するためのフォトリソグラフィ工程にお いて、炭素含有絶縁膜に形成されたプラグ用のスルーホールを通って、炭素含有 絶縁膜等から窒素や塩基性物質が、レジスト中に拡散することを抑制できる。こ れによって、露光時にレジスト中の酸発生材から生じる酸が塩基性物質等によっ て中和されることを防止できる。その結果、化学増幅型レジストにおける連続的 な酸発生反応が停止することがないため、現像不良によってスルーホールの内部 及びその上側にレジストが残ってしまうこと、つまり、スルーホールの近傍にお けるレジストのパターニング不良を防止できる。言い換えると、スルーホールの 近傍においても所望の配線溝パターンを形成できるので、下層配線と上層配線と を確実に接続できる結果、配線間の絶縁膜として炭素含有絶縁膜を用いた場合に も配線構造に不良が生じることを防止できる。従って、配線構造の信頼性が高く 日つ配線間の寄生容量が小さい半導体装置を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第1の実施形態に係る半導体装置の断面図である。

【図2】

(a)~(d)は本発明の第1の実施形態に係る半導体装置の製造方法の各工程を示す断面図である。

【図3】

(a) ~ (c) は本発明の第1の実施形態に係る半導体装置の製造方法の各工

程を示す断面図である。

【図4】

本発明の第1の実施形態に係る半導体装置の製造方法を用いて、最上部のみ膜密度が高い炭素含有シリコン酸化膜を成膜するときの主なパラメータの時間変化を示す図である。

【図5】

本発明の第1の実施形態に係る半導体装置の製造方法を用いて形成された炭素 含有シリコン酸化膜における、厚さ方向の膜組成の変化を示す図である。

【図6】

本発明の第1の実施形態に係る半導体装置の製造方法を用いて、シリコン酸化 膜を成膜するときの主なパラメータの時間変化を示す図である。

【図7】

従来の半導体装置の断面図である。

【図8】

(a)~(d)は従来の半導体装置の製造方法の各工程を示す断面図である。

【図9】

(a)~(c)は従来の半導体装置の製造方法の各工程を示す断面図である。

【符号の説明】

- 100 シリコン基板
- 101 第1の絶縁膜
- 102 第1のタンタルナイトライド膜
- 103 第1の銅膜
- 104 下層金属配線
- 105 第2の絶縁膜
- 106 第3の絶縁膜
- 106a 第3の絶縁膜の最上部
- 106b 第3の絶縁膜の最下部
- 107 第4の絶縁膜
- 108 スルーホール

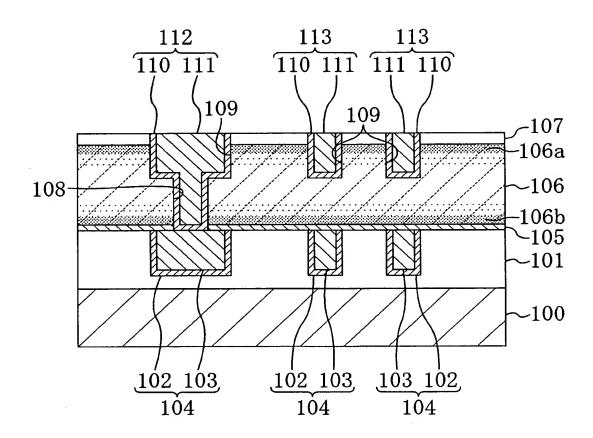
特2002-311397

- 109 配線溝
- 110 第2のタンタルナイトライド膜
- 111 第2の銅膜
- 112 プラグ
- 113 上層金属配線
- 114 レジスト膜
- 114a 開口部

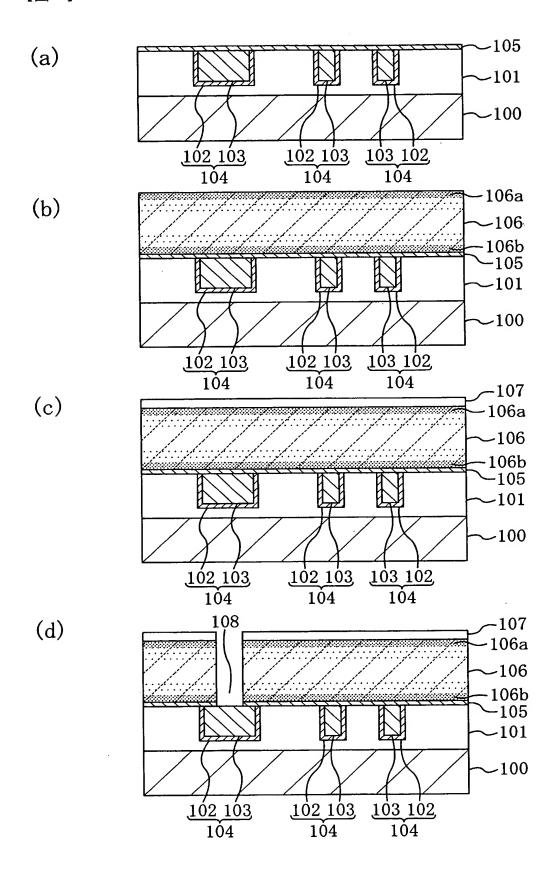
【書類名】

図面

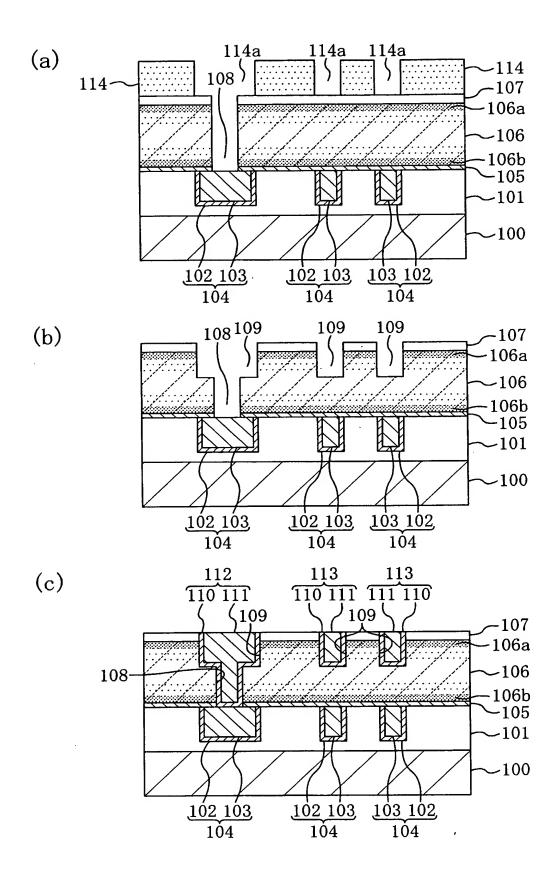
【図1】



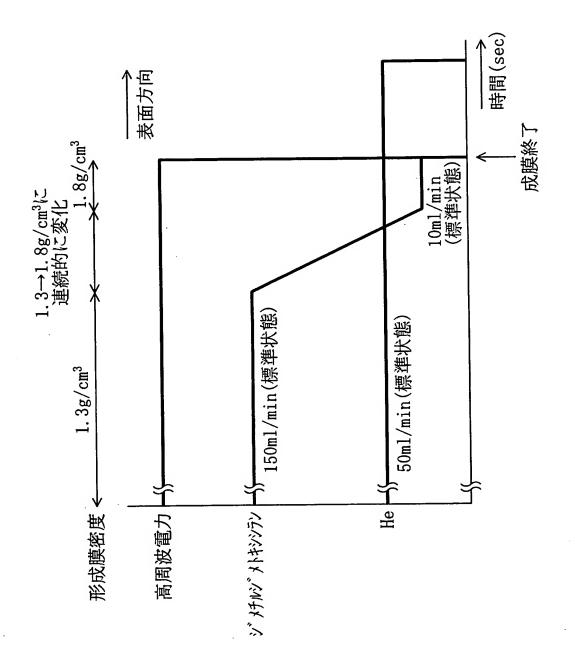
【図2】



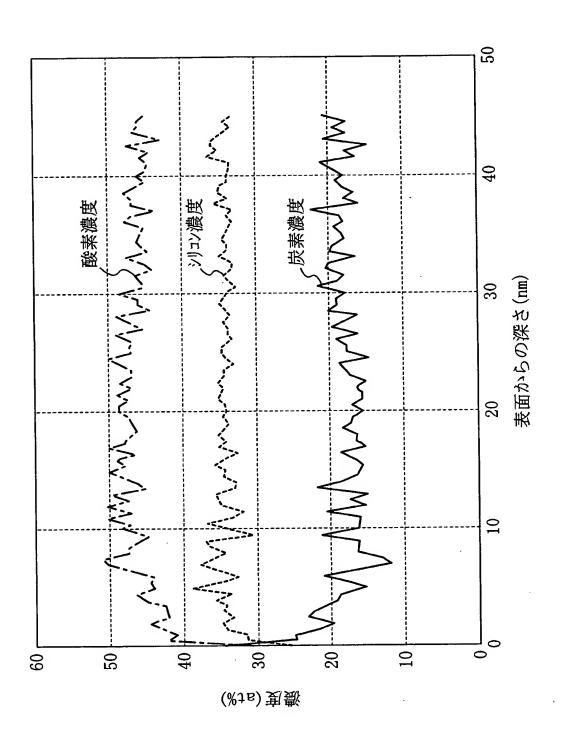
【図3】



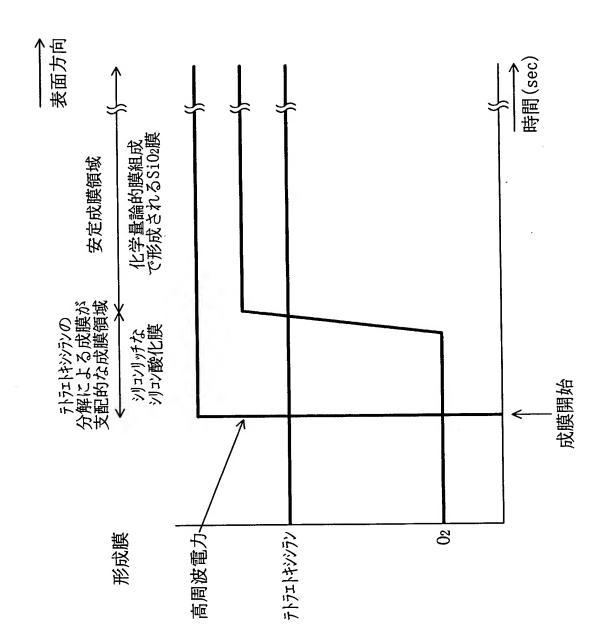
【図4】



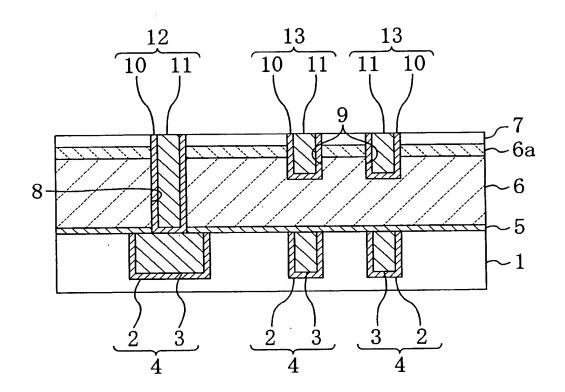
【図5】



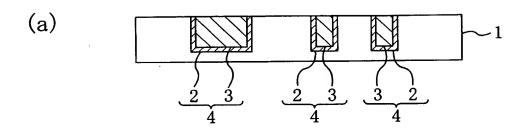
【図6】

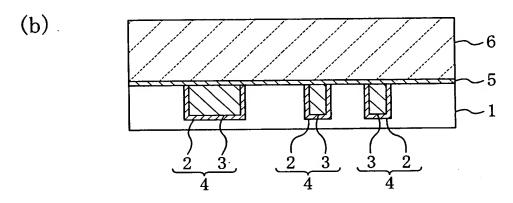


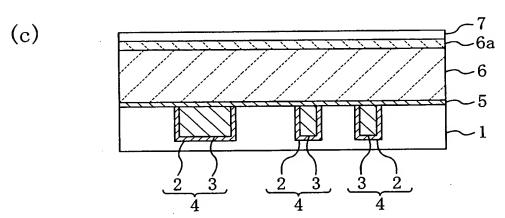
【図7】

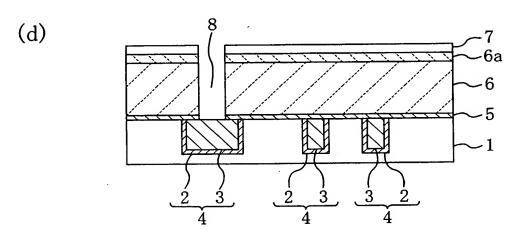


【図8】

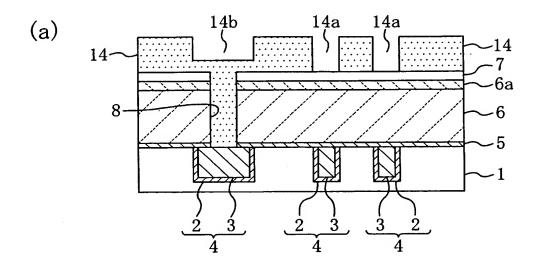


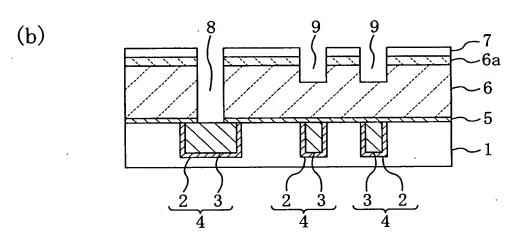


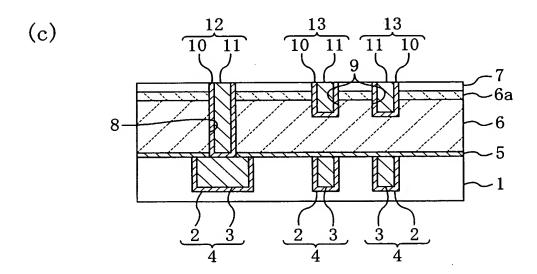




【図9】







【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 配線間の絶縁膜として炭素含有シリコン酸化膜を用いた半導体装置 において配線構造の不良を防止する。

【解決手段】 下層金属配線104と上層金属配線113との間の層間絶縁膜として、密度又は炭素濃度が厚さ方向に連続的に変化する炭素含有絶縁膜(第3の絶縁膜106)を用いる。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名

松下電器産業株式会社

••



出願人履歴情報

識別番号

[000006013]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

氏 名

三菱電機株式会社